(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 1 월 3 일 (03.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/003322 A1

(51) 국제특허분류:
C04B 35/01 (2006.01) *H01C 7/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/004779

(22) 국제출원일: 2013 년 5 월 30 일 (30.05.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0069731 2012 년 6 월 28 일 (28.06.2012) KR

(71) 출원인: **태성전장주식회사 (TAESUNG ELECTRO-CIRCUIT SYSTEMS)** [KR/KR]; 331-831 충청남도 천안시 서북구 성거읍 모전리 306-2, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: **김춘식 (KIM, Choon Sik)**; 331-831 충청남도 천안시 서북구 성거읍 모전리 306-2, Chungcheongnam-do (KR). **정재문 (JUNG, Jae Moon)**; 331-831 충청남도 천안시 서북구 성거읍 모전리 306-2, Chungcheongnam-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태동 (TAEDONG PATENT & LAW FIRM)**; 152-050 서울시 구로구 구로동 97-3 대림오피스빌리 302 호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2014/003322 A1

(54) **Title**: CERAMIC COMPOSITION FOR THERMISTOR TEMPERATURE SENSORS AND THERMISTOR DEVICE MANUFACTURED FROM SAID COMPOSITION

(54) **발명의 명칭** : 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물 및 그 조성물로 제조된 써미스터 소자

(57) **Abstract**: The present invention relates to a ceramic composition for thermistor temperature sensors used in DOC and DPF for removing nitrogen oxides, carbon monoxide, and uncombusted particles in an automotive exhaust gas system or for industrial use in a similar high temperature environment, and to a thermistor device manufactured from the composition, and more particularly relates to same being formed of a perovskite-phase element having a perovskite-type crystalline structure represented as ABO3, to which the 5B group element Sn and the 4B group elements Sb, Bi are added, where A is formed of at least one or more elements from the 3A group, with the exception of 2A and LA, and B is formed of at least one or more elements from 4A, 5A, 6A, 7A, 8A, 2B, and 3B, which are transition metals.

(57) **요약서**: 본 발명은 자동차의 배기가스 계통에 질소산화물, 일산화탄소 및 불연소 파티클을 제거하는 DOC 와 DPF 또는 이와 유사한 고온 환경 산업용으로 사용되는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물 및 그 조성물로 제조된 써미스터 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 ABO3 로 표기되는 페르보스카이트형 결정구조를 갖는 페르보스카이트상의 원소에 4B 족인 Sn 5B 족인 Sb, Bi 원소를 첨가하여 이루어지되, 상기 A 는 2A 및 LA 를 제외한 3A 족 중 적어도 1 종 이상의 원소로 이루어지고, 상기 B 는 천이금속인 4A, 5A, 6A, 7A, 8A, 2B 및 3B 중 적어도 1 종 이상의 원소로 이루어진다.

명세서

발명의 명칭: 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물 및 그 조성물로 제조된 써미스터 소자

기술분야

[1] 본 발명은 자동차의 배기가스 계통에 질소산화물, 일산화탄소 및 불연소 파티클을 제거하는 DOC와 DPF 또는 이와 유사한 고온 환경 산업용으로 사용되는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물 및 그 조성물로 제조된 써미스터 소자에 관한 것이다.

배경기술

[2] 본 발명은 자동차의 배기가스 계통에 질소산화물, 일산화탄소 및 불연소 파티클을 제거하는 DOC와 DPF 또는 이와 유사한 고온 환경 산업용으로 사용되는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물 및 그 조성물로 제조된 써미스터 소자에 관한 것이다.

[3] 자동차에 적용되는 온도센서는 5 내지 10종류 정도가 사용된다. 온도센서에 사용되는 센서의 거의 모든 종류는 산화물 반도체를 이용한 세라믹 써미스터를 적용하는데, 세라믹 써미스터를 사용하는 이유는 저렴한 비용과 자동차에서 요구하는 신뢰성을 만족하는 때문이며, 이러한 세라믹 써미스터의 온도 범위는 적용되는 부위에 따라서 다르지만 엔진룸에 적용되는 제품의 경우 -40 내지 150℃ 이고, HVAC의 경우 -40 내지 80℃의 온도 범위를 적용하고 있다.

[4] 이와 함께 새롭게 대두되고 있는 자동차 센서로는 국제적인 환경 규제에 의해 연비의 향상과 배출 배기가스의 유해 성분의 규제에 의해 배기 계통의 온도와 압력, 산소 또는 질소량의 검출이 요구된다.

[5] 배기가스 계통에 적용되는 온도센서의 센싱 범위는 통상적으로 300 내지 800℃지만 DPF의 경우 해외의 OBD II 적용에 맞추어 -40 내지 900℃의 온도 범위를 만족해야 한다.

[6] 더블어 가솔린 엔진에 직분사 방식이 채택됨에 따라 가솔린 엔진에도 추운 날씨의 초기 시동 시 배출되는 배기가스를 필터링하는 필터를 필요로 하는데, 가솔린 엔진의 경우 최대 1000℃의 영역까지 측정을 해야 하는 어려움이 있고, 이러한 온도 범위를 만족하기 위해서는 높은 저항값 대비 낮은 B정수를 갖는 조성물을 필요로 하게 되었다.

[7] 상기와 같은 문제점으로 인해 종래에 개발된 기술로는 미국특허 제6,306,315호(특허문헌 1)와 미국특허 제7,656,269호(특허문헌 2)가 있는데, 특허문헌 1에 기재된 산화물의 경우 -40℃의 저항값이 110 내지 100옴에 B정수의 영역이 2200 내지 2480K로 900℃ 부근에서는 50옴 이하의 저항값을 유지하여 고온 분해능이 떨어지며, 출력전압이 0.1볼트 정도로 낮아져 고객의 활용도가 떨어지는 단점이 있었다.

[8] 특허문헌 2의 경우도 특허문헌 1과 비슷한 경향을 보이고 있다.

[9] 또한, 이와 더불어 고온에서 장시간 방치할 경우 고온 경시 변화율도 중요한 요소를 차지하고 있는데, 이에 따라 물성이 개선된 산화물의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명의 목적은 종래에 사용되던 산화물에 다른 종류의 산화물을 추가적으로 첨가하여 적당한 저항과 낮은 B정수를 갖는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물 및 그 조성물로 제조된 써미스터 소자를 제공하는 것이다.

[11] 본 발명의 다른 목적은 -40 내지 1000℃의 넓은 영역에 걸쳐 온도를 측정할 수 있는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물 및 그 조성물로 제조된 써미스터 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 목적은 ABO3로 표기되는 페르보스카이트형 결정구조를 갖는 페르보스카이트상의 원소에 4B족인 Sn 5B족인 Sb, Bi원소를 첨가하여 이루어지되, 상기 A는 2A 및 LA를 제외한 3A족 중 적어도 1종 이상의 원소로 이루어지고, 상기 B는 천이금속인 4A, 5A, 6A, 7A, 8A, 2B 및 3B 중 적어도 1종 이상의 원소로 이루어지는 것을 특징으로 하는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물을 제공함에 의해 달성된다.

[13] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 ABO3로 표기되는 페르보스카이트형 결정구조에서 A와 B의 배합비율이 1:1이며, 상기 A의 원소를 M1, 상기 B의 원소를 M2 및 4B족인 Sn 5B족인 Sb, Bi원소를 M3로 했을 때, M1, M2 및 M3가 아래 식 중 하나 이상을 만족시키는 것으로 한다.

[14] $0 \leq M1 \leq 1$

[15] $0 \leq M2+M3 \leq 1$

[16] $0 \leq M3 \leq 0.6$

[17] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 M1은 Y_2O_3, $CaCO_3$, SrO_2 및 MgO으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것으로 한다.

[18] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 M2는 MnO_2, Cr_2O_3 및 NiO로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것으로 한다.

[19] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 M3는 CuO, SnO, Sb_2O_3, Bi_2O_3, Al_2O_3 및 Fe_2O_3로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것으로 한다.

[20] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물은 -40℃ 내지 1000℃의 온도 범위에 있어서의 온도 구배 정수가 1800 내지 2600K의 범위 내에 있는 것으로 한다.

[21] 또한, 본 발명의 목적은 상기 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물로 제조되는 것을 특징으로 하는 써미스터 소자를 제공함에 의해서도 달성될 수 있다.

[22] 또한, 본 발명의 목적은 상기 써미스터 소자로 제조되는 것을 특징으로 하는 온도센서를 제공함에 의해서도 달성될 수 있다.

발명의 효과

[23] 본 발명에 따른 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물 및 그 조성물로 제조된 써미스터 소자는 4B족인 Sn원소와 5B족인 Sb, Bi원소가 첨가되어 적당한 저항과 낮은 B정수를 나타낸다.

[24] 또한, -40 내지 1000℃의 넓은 영역에 걸쳐 온도를 측정할 수 있는 써미스터 온도센서를 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[25] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[26] 본 발명에 따른 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물은 ABO3로 표기되는 페르보스카이트형 결정구조를 갖는 페르보스카이트상의 원소에 4B족인 Sn, Si, 5B족인 Sb, Bi원소를 첨가하여 이루어지되, 상기 A는 2A 및 LA를 제외한 3A족 중 적어도 1종 이상의 원소로 이루어지고, 상기 B는 천이금속인 4A, 5A, 6A, 7A, 8A, 2B 및 3B 중 적어도 1종 이상의 원소로 이루어진다.

[27] 또한, 상기 ABO3로 표기되는 페르보스카이트형 결정구조에서 A와 B의 배합비율이 1:1이며, 상기 A의 원소를 M1, 상기 B의 원소를 M2 및 4B족인 Sn, 5B족인 Sb, Bi원소를 M3로 했을 때, M1, M2 및 M3가 아래 식 중 하나 이상을 만족시킨다.

[28] $0 \leq M1 \leq 1$

[29] $0 \leq M2+M3 \leq 1$

[30] $0 \leq M3 \leq 0.6$

[31] 종래에 산화물은 M1M2O3의 페로브스카이트 구조를 가지는 소결체로 M1, M2에 속한 원소 중 원자 반경이 큰 산화물은 M1에 위치하며, 상대적으로 원자 반경이 작은 산화물은 M2에 위치하는 구성으로 이루어지는데, 합성시에 치환이 용이하게 이루어 질 수 있도록 설계된 것이다.

[32] 본 발명에서는 M1과 M2의 조성비에 M3의 첨가물을 첨가하여 써미스터의 B정수를 내리는 동시에 상의 안정화를 꾀하여 외부 열에 대한 저항값의 변화를 줄이는것이 그 목적이며, M3첨가물은 상기의 조성에 첨가되어 정공의 수를 조절하고, 입자의 크기 및 입자 간에 기공을 조절하고 온도 변화에 대한 전자의 이동을 방해하여 B정수를 낮추는 효과와 제품의 롯트에 따른 편차가 줄어든 조성물을 제공하였다.

[33] 상기의 목적을 달성하기 위해 NTC 써미스터의 제조방법은 M1(Y_2O_3, $CaCO_3$, SrO_2, MgO)은 2A~3A족, M2(MnO_2, Cr_2O_3, NiO) 천이금속족, M3(CuO, SnO, Sb_2O_3, Bi_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3)는 첨가 산화물로 4B 내지 5B족을 주원료로 사용하여 ABO3로 하였을 때 A는 M1의 성분이 주가 되고 B는 M2+M3의 성분이 주가 되어 1:1의 성분표를 만든다.

[34] 표 1과 같은 배합 비율로 M3성분을 첨가하지 않는 원료 분말을 습식 혼합 하는 방법으로 1차 혼합 후 120℃에서 8시간 건조하여 합성 분말을 얻었다. 그 후 건조된 분말을 900 내지 1100℃의 온도 범위에서 2 내지 4시간 동안 하소하고, 분쇄하는 과정을 통해 평균 입경이 0.2㎛ 내지 0.6㎛를 나타내도록 분쇄한 후에 분쇄된 분쇄물 90중량%에 PVA(폴리비닐아세테이트) 바인더 10중량%를 첨가한 후에 스프레이 드라이를 사용하여 구형상의 분말을 제조하고, 500 메쉬의 채로 채거름 하여 최종 분말을 얻었다.

[35] 상기와 같은 과정을 통해 얻어진 최종 분말을 특수 제작된 성형기에 투입하여 백금 와이가 결합된 성형체를 얻은 후에 1400 내지 1550℃에서 2 내지 4시간 동안 소결하여 제조된 써미스터 소자의 -40℃, 600℃ 및 900℃에서 각각 저항값을 측정하여 수식에 의해 B정수를 구하였다.

[36] 써미스터 소자를 -40℃, 600℃와 900℃의 환경에서 소자의 초기 저항값을 각각 측정 하였다. 측정이 끝난 제품은 900℃의 조건하에서 100시간 aging을 진행 한 후 초기 때와 같이 -40℃, 600℃, 900℃의 저항값을 측정하여 초기값 대비 aging 후의 저항값 변화율을 확인하였다.

[37] B 정수는 하기의 식에 의하여 계산되었으며, 저항 간의 편차를 계산하여 변화율을 구하였다. 측정결과는 표 1에 나타내었다.

[38] **$B(R1/R2) = \ln[R1/R2]/[1/T1 - 1/T2]$**

[39] 표 1의 실험을 통하여 M1과 M2의 조성 비율을 조절하여 B 정수와 -40℃의 저항값이 목표로 하는 조성을 선별하여 M3(1B, 4B, 5B족)산화물의 양을 변화시켜 가며 B정수와 비저항에 대한 변화에 대하여 확인하였다.

[40] <표 1>

[41]

Sample No.	M1원소		M2원소		합	M1원소	M2원소	R-40(kΩ)	R100(kΩ)	R600(kΩ)	R900(kΩ)	B(-40/900)	저항변화율(%)
1	45	5	40	10	100	Y, Ca	Mn, Cr	54.93	0.897	0.0147	0.0077	2582	15
2	45	5	30	20	100	Y, Ca	Mn, Cr	30.44	0.649	0.018	0.0062	2473	13
3	45	5	20	30	100	Y, Ca	Mn, Cr	12.62	0.245	0.009	0.004	2344	18
4	45	5	10	40	100	Y, Ca	Mn, Cr	1780	74.12	0.898	0.295	2533	20
5	40	10	40	10	100	Y, Ca	Mn, Cr	1.269	0.118	0.009	0.004	1676	14
6	40	10	30	20	100	Y, Ca	Mn, Cr	10.3	0.680	0.066	0.019	1832	13
7	40	10	20	30	100	Y, Ca	Mn, Cr	15.23	0.367	0.016	0.006	2281	21
8	40	10	10	40	100	Y, Ca	Mn, Cr	126	10.01	0.049	0.01	2747	18
9	45	5	40	10	100	Y, Ca	Mn, Fe	1264	1.318	0.015	0.004	3685	15
10	45	5	30	20	100	Y, Ca	Mn, Fe	395.2	0.649	0.018	0.007	3184	13
11	45	5	20	30	100	Y, Ca	Mn, Fe	22.61	0.380	0.008	0.003	2598	18
12	45	5	10	40	100	Y, Ca	Mn, Fe	12963	256.14	12.64	3.695	2375	20
13	40	10	40	10	100	Y, Ca	Mn, Fe	9912641	1093	1.095	0.268	5071	14
14	40	10	30	20	100	Y, Ca	Mn, Fe	557.1	1.642	0.032	0.007	3284	13
15	40	10	20	30	100	Y, Ca	Mn, Fe	31.92	0.192	0.011	0.004	2614	21
16	40	10	10	40	100	Y, Ca	Mn, Fe	93162	128.1	0.169	0.061	4143	18
17	45	5	40	10	100	Y, Ca	Mn, Al	11229	22.35	0.681	0.056	3552	15
18	45	5	30	20	100	Y, Ca	Mn, Al	36125	1.009	0.029	0.008	4459	4
19	45	5	20	30	100	Y, Ca	Mn, Al	631561	92.610	0.164	0.061	4700	8
20	45	5	10	40	100	Y, Ca	Mn, Al	5612462	103.9	0.267	0.091	5219	10
21	40	10	40	10	100	Y, Ca	Mn, Al	613.3	2.641	0.026	0.006	3356	7
22	40	10	30	20	100	Y, Ca	Mn, Al	22681	64.160	0.166	0.008	4323	6
23	40	10	20	30	100	Y, Ca	Mn, Al	634516	326.4	4.621	0.913	3914	10
24	40	10	10	40	100	Y, Ca	Mn, Al	5531672	1283	4.612	0.643	4646	9

[42] 위에 표 1과 같이 Base가 되는 조성을 선별하기 위하여 상기의 방식과 동일한 방법의 세라믹 제조 방법을 이용하여 첨가물의 합성이 없는 써미스터 소자를 제조하여 B정수 값과 -40℃저항값이 목표치와 근사하게 나타나며, 저항 간의 변화율이 작은 조성을 선별하였다.

[43] <표 2>

[44]

Sample No.	M1원소	M2원소	M3원소	합	M1원소	M2원소	M3원소	R100(kΩ)	R600(kΩ)	B(100/600)	저항변화율(%)
2-1	50	50	0	100	Y, Ca	Mn, Cr	-	0.649	0.018	2336	13
2-2	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.612	0.017	2335	19
2-3	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.513	0.016	2260	23
2-4	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.235	0.01	2057	25
2-5	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.082	0.005	1823	31
2-6	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.136	0.006	2034	48
2-7	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.053	0.004	1684	35
2-8	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	0.623	0.018	2309	7
2-9	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	0.511	0.017	2218	3
2-10	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	0.366	0.013	2175	5
2-11	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	0.568	0.018	2249	9
2-12	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	0.891	0.021	2442	16
2-13	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	1.634	0.041	2401	22
2-14	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	1.721	0.046	2360	5
2-15	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	0.822	0.021	2390	2
2-16	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	1.082	0.029	2358	4
2-17	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	3.264	0.085	2377	6
2-18	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	5.326	0.138	2380	10
2-19	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	12.620	0.334	2367	15
2-20	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	0.823	0.021	2390	6
2-21	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	0.921	0.025	2350	3
2-22	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	1.356	0.036	2365	3
2-23	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	3.621	0.0956	2368	7
2-24	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	9.162	0.246	2357	9
2-25	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	16.023	0.426	2364	16

[45] 위에 표 1의 조성에서 A사이트에 Y와 Ca을 위치시켰다. B사이트 자리에 Mn과 Cr, Fe, Al의 비율을 서로 변화시켜 가며 전체 합을 50중량% 유지하고 각

온도에서의 B정수와 aging 후 저항값의 변화율을 관찰하였다.

[46] 표 1의 조성 중 2번 조성을 이용하여 1B족의 Cu와 4B족의 Sn, 5B족의 Bi와 Sb를 각각 일정한 비율로 첨가하며 B정수값과 저항값 그리고 변화율을 확인하였다.

[47] 저항 변화율의 안정성을 높여 주기 위하여 Cu, Sn, Sb, Bi를 1중량%, 3중량%, 5중량%, 10중량%, 30중량% 및 50중량%의 첨가물로 첨가하였으며 페로브스카이트와 같은 ABO3 구조에서 불순물 및 첨가물의 적용시에 전자와 정공의 재결합 속도를 늦추어 주고 열적 안정성을 높여 주는 효과가 있고, 저항값 대비 B정수의 값에는 큰 영향을 미치지 못하였으나, 시편 간의 변화율이 작아지는 효과를 얻을 수 있었다.

[48] Sb, Bi와 같은 +3 이온의 첨가시에는 A사이트 자리 중 일부가 치환되어 Y이온의 전자 상호 및 교환에 의해 전도가 이루어지며, 과잉으로 첨가시 과잉으로 첨가된 첨가제는 입계면에 주로 위치하여 상온이나 비교적 300℃ 이하의 낮은 온도에서 전자의 이동을 방해하는 요소로 작용하여 저항값은 증가하는 반면 B정수는 비슷하게 유지되는 경향을 보인다.

[49] 위에 표 2의 2-19나 2-25와 같은 값은 이런 전기적인 원리를 잘 나타내고 있다.

[50] <표 3>

[51]

Sample No.	M1원소	M2원소	M3원소	합	M1원소	M2원소	M3원소	R100(kΩ)	R600(kΩ)	B(100/600)	저항변화율(%)
6-1	50	50	0	100	Y, Ca	Mn, Cr	-	0.680	0.032	1992	13
6-2	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.521	0.024	2006	13
6-3	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.361	0.021	1853	19
6-4	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.213	0.015	1729	26
6 5	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.081	0.007	1596	28
6-6	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.136	0.009	1769	32
6-7	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Cr	Cu	0.312	0.016	1936	48
6-8	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	0.615	0.029	1990	9
6-9	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	0.601	0.027	2022	5
6-10	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	0.511	0.026	1941	6
6-11	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	0.623	0.029	1999	9
6-12	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	0.936	0.036	2123	15
6-13	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sn	11.623	0.062	3410	22
6-14	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	0.721	0.028	2117	4
6-15	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	0.925	0.034	2153	3
6-16	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	1.521	0.054	2175	4
6-17	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	3.516	0.122	2190	8
6-18	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	8.125	0.295	2161	11
6-19	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Cr	Sb	16.250	0.562	2192	13
6-20	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	0.866	0.031	2170	5
6-21	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	1.032	0.039	2135	2
6-22	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	1.886	0.071	2137	6
6 23	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	4.416	0.168	2130	11
6-24	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	8.125	0.312	2124	13
6-25	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Cr	Bi	16.130	0.632	2111	16

[52] 표 3은 -40℃의 저항값 대비 B정수가 상대적으로 낮으며 변화율 역시 양호한 조성인 6번 조성을 가지고 Cu, Sn, Sb, Bi의 원소를 첨가하면서 저항값과 B정수의 추이와 변화율을 관찰하여 나타낸 것이다.

[53] 이 경우 Cu나 Sn의 경우 30중량%까지는 저항값과 B정수 값이 낮아지다가 50중량%로 가면서 저항값이 증가하는 경향을 보인다.

[54] 반면 Sb나Bi의 경우 저항값의 증가량 대비 B정수의 값의 증가량은 거의 없어 보인다. 대다수의 써미스터의 경우 저항값이 증가할 경우 B정수도 증가하는 경향을 보이고 있으나 Sb나 Bi의 경우 B싸이트의 원소와 치환에 의해 열에 의해 여기되는 자유전자를 포섭하거나 입계의 효과에 의해 전자의 흐름을 방해하는 요소로 작용시켜 B정수 값의 증가를 억제하는 것으로 보인다.

[55] 이런 효과는 Sb와 Bi이 일부에서 고온에서 방치할 경우 저항값을 변화율 역시 작게 가져가는 효과를 나타내고 있다.

[56] <표 4>

[57]

Sample No.	M1원소	M2원소	M3원소	합	M1원소	M2원소	M3원소	R100(kΩ)	R600(kΩ)	B(100/600)	저항변화율(%)
10-1	50	50	0	100	Y, Ca	Mn, Fe	-	0.649	0.018	2336	13
10-2	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Fe	Cu	0.556	0.0143	2385	19
10-3	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Fe	Cu	0.361	0.0151	2068	23
10-4	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Fe	Cu	0.267	0.012	2022	25
10-5	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Fe	Cu	0.133	0.008	1832	32
10-6	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Fe	Cu	0.061	0.007	1411	48
10-7	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Fe	Cu	0.694	0.011	2701	51
10-8	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sn	1.116	0.014	2853	13
10-9	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sn	0.981	0.013	2817	8
10 10	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sn	1.216	0.015	2864	6
10-11	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sn	2.163	0.018	3121	15
10-12	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sn	4.362	0.023	3418	16
10-13	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sn	8.216	0.031	3636	15
10-14	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sb	1.119	0.093	1621	11
10-15	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sb	1.468	0.103	1731	3
10-16	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sb	1.883	0.117	1811	6
10-17	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sb	3.516	0.244	1738	13
10-18	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sb	5.136	0.311	1827	15
10-19	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Fe	Sb	9.336	0.615	1772	16
10-20	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Fe	Bi	1.468	0.086	1849	5
10-21	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Fe	Bi	1.922	0.094	1967	3
10-22	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Fe	Bi	2.335	0.133	1867	9
10-23	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Fe	Bi	4.446	0.211	1986	17
10-24	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Fe	Bi	7.361	0.308	2068	15
10-25	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Fe	Bi	10.632	0.416	2112	16

[58] 위에 표 4의 10번 조성은 M2 위치에 Cr 대신 Fe를 넣고 Cu, Sb, Bi의 산화물을 함량 변화에 따라 첨가하여 저항값과 B정수, 변화율의 경향을 관찰한 것이다.

[59] Sn을 제외한 다른 원소들의 경우 전체적으로 저항값 낮고 B정수가 낮은 수치를 보이고 있으면서 Cu를 제외하고는 고온저항 변화율이 안정되게 나오고 있다. 특히 Bi의 경우 5%이하에서는 아주 좋은 저항안정성을 보이고 있다.

[60] 특히, 위의 10-19의 경우 M2의 위치에 모두 Sb가 차지할 경우 100℃에서 높은 저항값 대비 600℃에서 역시 높은 저항값을 유지하면서 낮은 B정수를 갖는다. 다만 저항 변화율이 16%로 높게 나타나고 있다.

[61] <표 5>

[62]

Sample No.	M1원소	M2원소	M3원소	합	M1원소	M2원소	M3원소	R100(kΩ)	R600(kΩ)	B(100/600)	저항변화율(%)
18-1	50	50	0	100	Y, Ca	Mn, Al	-	1.009	0.029	2313	4
18-2	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Al	Cu	0.954	0.028	2299	8
18-3	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Al	Cu	0.722	0.026	2166	12
18-4	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Al	Cu	0.411	0.0201	1967	13
18-5	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Al	Cu	0.216	0.016	1696	15
18-6	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Al	Cu	0.135	0.014	1477	18
18-7	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Al	Cu	0.065	0.008	1363	16
18-8	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Al	Sn	0.991	0.029	2301	4
18-9	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Al	Sn	0.846	0.028	2221	3
18-10	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Al	Sn	0.664	0.026	2111	3
18-11	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Al	Sn	0.411	0.021	1938	3
18-12	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Al	Sn	0.316	0.023	1707	3
18-13	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Al	Sn	0.169	0.016	1536	3
18-14	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Al	Sb	1.113	0.029	2377	2
18-15	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Al	Sb	1.521	0.039	2387	2
18-16	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Al	Sb	2.684	0.066	2415	2
18-17	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Al	Sb	4.221	0.091	2500	2
18-18	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Al	Sb	6.216	0.127	2535	2
18-19	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Al	Sb	9.163	0.226	2413	2
18-20	50	49	1	100	Y, Ca	Mn, Al	Bi	1.335	0.041	2270	2
18-21	50	47	3	100	Y, Ca	Mn, Al	Bi	1.881	0.094	1952	2
18-22	50	45	5	100	Y, Ca	Mn, Al	Bi	3.551	0.161	2004	1
18-23	50	40	10	100	Y, Ca	Mn, Al	Bi	5.556	0.213	2125	2
18-24	50	20	30	100	Y, Ca	Mn, Al	Bi	7.168	0.224	2258	2
18-25	50	0	50	100	Y, Ca	Mn, Al	Bi	10.361	0.316	2274	2

[63] 위에 표 5의 경우 M2자리에 Cr 대신 Al을 넣은 18번 조성에 대하여 Cu, Sn, Sb, Bi의 산화물을 첨가하여 저항값과 B정수, 고온 저항 변화율을 확인하였다.

[64] Al의 첨가로 인해 전체적인 저항값의 상승을 유도한 반면 Cu, Sn, Sb, Bi의 산화물을 이용하여 B정수를 낮추고자 하였다.

[65] 위의 18-21~23의 경우 높은 저항값과 낮은 B정수값을 유지하는 반면 고온 저항 변화율이 상당히 안정적으로 나타나고 있는데, 이는 Al 산화물과 Bi의 상호 작용에 의해 높은 비저항값과 낮은 B정수 값을 유지하기 때문인 것으로 판단된다.

[66] 이상의 실시예에서 나타낸 것처럼 기본적인 조성에 Cu, Sn, Sb, Bi를 첨가하여 각각의 저항값과 B정수, 고온 저항 변화율을 확인하여 본 결과 4B족인 Sn과 5B족인 Sb, Bi를 첨가할 경우 저항값은 올리고 B정수는 낮추며 고온 저항 변화율을 안정화 시키는 역할을 만족할 수준으로 유지하고 있다.

[67] 또한, 위에서 ABO3에서 A와 B의 배합비율이 1:1일때, A위치에 M1의 원소와 B의 위치에 M2+M3의 원소로 구성되며,

[68] $0 \leq M1 \leq 1$

[69] $0 \leq M2+M3 \leq 1$

[70] $0 \leq M3 \leq 0.6$의 함량값을 충족할 때, 저항값을 증가시키며 상대적으로 B정수값을 억제시키고 변화율을 낮추는 효과를 얻을 수 있다.

청구범위

[청구항 1] ABO3로 표기되는 페르보스카이트형 결정구조를 갖는 페르보스카이트상의 원소에 4B족인 Sn 5B족인 Sb, Bi원소를 첨가하여 이루어지되,
상기 A는 2A 및 LA를 제외한 3A족 중 적어도 1종 이상의 원소로 이루어지고,
상기 B는 천이금속인 4A, 5A, 6A, 7A, 8A, 2B 및 3B 중 적어도 1종 이상의 원소로 이루어지는 것을 특징으로 하는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 ABO3로 표기되는 페르보스카이트형 결정구조에서 A와 B의 배합비율이 1:1이며,
상기 A의 원소를 M1, 상기 B의 원소를 M2 및 4B족인 Sn, 5B족인 Sb, Bi원소를 M3로 했을 때, M1, M2 및 M3가 아래 식 중 하나 이상을 만족시키는 것을 특징으로 하는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물.

$0 \leq M1 \leq 1$

$0 \leq M2+M3 \leq 1$

$0 \leq M3 \leq 0.6$

[청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 M1은 Y_2O_3, $CaCO_3$, SrO_2 및 MgO으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물.

[청구항 4] 청구항 2에 있어서,
상기 M2는 MnO_2, Cr_2O_3 및 NiO로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물.

[청구항 5] 청구항 2에 있어서,
상기 M3는 CuO, SnO, Sb_2O_3, Bi_2O_3, Al_2O_3 및 Fe_2O_3로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물.

[청구항 6] 청구항 1 또는 2에 있어서,
상기 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물은 -40℃ 내지 1000℃의 온도 범위에 있어서의 온도 구배 정수가 1800 내지 2600K의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 써미스터 온도센서용 세라믹 조성물.

[청구항 7] 청구항 1 내지 5항 중 어느 한 항에 따른 써미스터 온도센서용

세라믹 조성물로 제조되는 것을 특징으로 하는 써미스터 소자.

[청구항 8] 청구항 제7항에 따른 써미스터 소자로 제조되는 것을 특징으로 하는 온도센서.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/004779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/01(2006.01)i, H01C 7/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B 35/01; C04B 35/00; H01C 7/02; C04B 35/495; H01C 7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: pervoskite, crystal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-143907 A (NIPPON SOKEN INC et al.) 25 May 2001 See abstract, claim 1, paragraphs 0026-0030.	1-8
A	JP 2003-257706 A (TDK CORP) 12 September 2003 See abstract, claim 1, paragraphs 0007-0019.	1-8
A	JP 07-176406A (MURATA MFG CO LTD) 14 July 1995 See abstract, claim 1, paragraphs 0009-0019.	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 SEPTEMBER 2013 (03.09.2013)	**04 SEPTEMBER 2013 (04.09.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

International application No.
PCT/KR2013/004779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2001-143907 A	25/05/2001	EP 1137016 A1	26/09/2001
		JP 03-776691B2	17/05/2006
		US 2002-0020949 A1	21/02/2002
		WO 01-16966 A1	08/03/2001
JP 2003-257706 A	12/09/2003	JP 3996411 B2	24/10/2007
JP 07-176406A	14/07/1995	EP 0609888 A1	10/08/1994
		EP 0609888 B1	17/06/1998
		EP 0613001 A1	31/08/1994
		EP 0613001 B1	19/05/1999
		JP 03-537478B2	14/06/2004
		JP 06-242072A	02/09/1994
		US 05502388 A	26/03/1996
		US 2001-0001205 A1	17/05/2001

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/004779

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C04B 35/01(2006.01)i, H01C 7/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C04B 35/01; C04B 35/00; H01C 7/02; C04B 35/495; H01C 7/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

KOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:페르보스카이트, 결정

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2001-143907 A (NIPPON SOKEN INC 외 2명) 2001.05.25 요약, 청구항 1, 단락 0026-0030 참조.	1-8
A	JP 2003-257706 A (TDK CORP) 2003.09.12 요약, 청구항 1, 단락 0007-0019 참조.	1-8
A	JP 07-176406A (MURATA MFG CO LTD) 1995.07.14 요약, 청구항 1, 단락 0009-0019 참조.	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 09월 03일 (03.09.2013)	2013년 09월 04일 (04.09.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
박남현
전화번호 +82-42-481-8400

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/004779

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2001-143907 A	2001/05/25	EP 1137016 A1	2001/09/26
		JP 03-776691B2	2006/05/17
		US 2002-0020949 A1	2002/02/21
		WO 01-16966 A1	2001/03/08
JP 2003-257706 A	2003/09/12	JP 3996411 B2	2007/10/24
JP 07-176406A	1995/07/14	EP 0609888 A1	1994/08/10
		EP 0609888 B1	1998/06/17
		EP 0613001 A1	1994/08/31
		EP 0613001 B1	1999/05/19
		JP 03-537478B2	2004/06/14
		JP 06-242072A	1994/09/02
		US 05502388 A	1996/03/26
		US 2001-0001205 A1	2001/05/17